

①⑨ BUNDESREPUBLIK ①⑫ Offenlegungsschrift  
DEUTSCHLAND ①⑪ DE 3619746 A1



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 38 19 748.7  
②② Anmeldetag: 12. 8. 86  
②③ Offenlegungstag: 17. 12. 87

⑥① Int. Cl. 4:  
H01 F 1/36

C 01 G 1/02  
C 01 G 49/00  
C 09 C 1/24  
C 09 C 3/00  
C 06 D 5/00

Behörden Eigentum

DE 3619746 A1

⑤① // H01F 1/28,41/18,G03G 9/14,G04C 3/14,H04R 1/00,1/28,7/26,H01F 27/24,H02K 1/02,B22F 1/00,B01J 13/02,  
C09K 3/32, C01G 9/00,45/00,51/00,53/00,C02F 1/00,A62D 3/00

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Mair, Gunther, Dr., 6800 Mannheim, DE; Steck,  
Werner, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

⑤④ Superparamagnetische Feststoffteilchen

Superparamagnetische Feststoffteilchen, die der allgemeinen Formel I



entsprechen, in welcher für die Variablen folgende Bedingungen gelten:

M Co und/oder Ni

v, w 0 bis 0,999

x 0,001 bis 0,999

y 2,001 bis 2,999

z 3,001 bis 4

v + w + x 0,002 bis 0,999

v + w + x + y 3

v ≠ 0 wenn W = 0

w ≠ 0 wenn V = 0;

superparamagnetische Flüssigkeiten, welche mit Tensiden beschichtete superparamagnetische Feststoffteilchen I in flüssigen Medien kolloidal dispergiert enthalten und ein Verfahren zur Herstellung superparamagnetischer Flüssigkeiten, welche mit anionischen Tensiden beschichtete superparamagnetische Feststoffteilchen in unpolaren flüssigen Medien kolloidal dispergiert enthalten.

DE 3619746 A1

BEST AVAILABLE COPY

## Patentansprüche

1. Superparamagnetische Feststoffteilchen, die der allgemeinen Formel I



entsprechen, in welcher für die Variablen folgende Bedingungen gelten:

M Co und/oder Ni

$v, w$  0 bis 0,998

10  $x$  0,001 bis 0,998

$y$  2,001 bis 2,998

$z$  3,001 bis 4

$v + w + x$  0,002 bis 0,999

$v + w + x + y$  3

15  $v \neq 0$  wenn  $w = 0$

$w \neq 0$  wenn  $v = 0$

2. Superparamagnetische Flüssigkeiten, welche mit Tensiden beschichtete superparamagnetische Feststoffteilchen I gemäß Anspruch 1 in flüssigen Medien kolloidal dispergiert enthalten.

3. Verfahren zur Herstellung superparamagnetischer Flüssigkeiten aus superparamagnetischen Feststoffteilchen und unpolaren flüssigen Medien durch Ausfällung der Teilchen aus wäßrigen Metallsalzlösungen, welche der chemischen Zusammensetzung der Teilchen entsprechen, mittels einer Base, Beschichtung der Teilchen mit einem anionischen Tensid und Überführung der Teilchen in eine unpolare Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man

25 a) die in dem wäßrigen Medium befindlichen beschichteten Teilchen mit Methanol ausflockt, abtrennt und in einer unpolaren Flüssigkeit redispersiert

und/oder

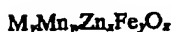
30 b) die bereits auf beliebige Weise in einem unpolaren flüssigen Medium dispergierten beschichteten Teilchen mit Methanol ausflockt, abtrennt und in einer unpolaren Flüssigkeit redispersiert.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Variante b zwei- oder mehrmals wiederholt.

35 5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die hiernach erhaltenen Dispersionen zunächst mit einer wäßrigen Base und danach solange mit Wasser wäscht, bis das Waschwasser neutral reagiert und keine Anionen mehr darin nachweisbar sind.

## Beschreibung

40 Die Erfindung betrifft neue superparamagnetische Feststoffteilchen, die der allgemeinen Formel I



45 entsprechen, in welcher für die Variablen folgende Bedingungen gelten:

M Co und/oder Ni

$v, w$  0 bis 0,998

$x$  0,001 bis 0,998

50  $y$  2,001 bis 2,998

$z$  3,001 bis 4

$v + w + x$  0,002 bis 0,999

$v + w + x + y$  3

$v \neq 0$  wenn  $w = 0$

$w \neq 0$  wenn  $v = 0$

55 Außerdem betrifft die Erfindung superparamagnetischer Flüssigkeiten, welche mit Tensiden beschichtete superparamagnetische Feststoffteilchen I in flüssigen Medien kolloidal dispergiert enthalten und welche sich gegenüber dem Stand der Technik durch eine höhere Sättigungsmagnetisierung  $M_s$ , eine niedrigere Viskosität und eine höhere Stabilität auszeichnen.

60 Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung superparamagnetischer Flüssigkeiten aus mit anionischen Tensiden beschichteten superparamagnetischen Feststoffteilchen und unpolaren flüssigen Medien, wobei das neue Verfahren besonders stabile und niedrigviskose superparamagnetische Flüssigkeiten hoher Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  liefert.

Unter Superparamagnetismus ist das ideale weichmagnetische Verhalten eines ferro- oder paramagnetischen Feststoffteilchens zu verstehen. Zu einem solchen Verhalten kommt es, wenn die magnetische Energie  $K \times V$  eines Feststoffteilchens ( $K$  = Anisotropiekonstante,  $V$  = Teilchenvolumen) immer kleiner wird und irgendwann die Größenordnung der thermischen Energie  $k \times T$  ( $k$  = Boltzmannsche Konstante,  $T$  = absolute Temperatur in Kelvin) erreicht, so daß kein permanenter Dipol mehr vorliegt. Für kubische Ferrite — dieser Verbindungs-

an dem dieses Verhalten auftritt, bei ca. 5 bis 15 nm (vgl. C. P. Bean und J. D. Livingston, "Superparamagnetism", Journal of Applied Physics, Supplement to Volume 30, Number 4, Seiten 120S bis 129S, 1959). Dieser kritische Teilchendurchmesser entspricht im Falle der kubischen Ferrite — unter der Annahme, daß sie als monodisperse, weitgehend porenfreie kugelförmige Teilchen vorliegen — in etwa einer nach Brunauer, Emmet und Teller bestimmten BET-Oberfläche von 40 bis 130 m<sup>2</sup>/g (vgl. R. Brdicka, Grundlagen der Physikalischen Chemie, 7. Auflage, VEB-Verlag, Berlin, 1968, Seiten 546 bis 549).

Superparamagnetische Flüssigkeiten sind durch Tenside stabilisierte kolloidale Dispersionen superparamagnetischer Feststoffteilchen in polaren oder unpolaren flüssigen Medien. Im allgemeinen bedecken die Tenside die Oberfläche der superparamagnetischen Feststoffteilchen in Form einer überwiegend monomolekularen Schicht und verhindern so die Sedimentation der superparamagnetischen Feststoffteilchen in einem Schwerfeld, Magnetfeld und/oder in einem elektrischen Feld.

Da der Superparamagnetismus der ursprünglichen Feststoffteilchen weder durch die Tensidbeschichtung noch durch das kolloidale Dispergieren der beschichteten Feststoffteilchen in flüssigen Medien beeinträchtigt wird, zeigen die kolloidalen Dispersionen superparamagnetisches Verhalten. Mit anderen Worten, diese kolloidalen Dispersionen weisen insgesamt ein hysteresisfreies reversibles Magnetisierungs- und Demagnetisierungsverhalten auf.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "flüssiges Medium" die flüssigen molekulardispers miteinander vermischten Bestandteile einer kolloidalen Dispersion tensidbeschichteter superparamagnetischer Feststoffteilchen, wobei ein solches flüssiges Medium in der Hauptsache eine oder mehrere polare oder unpolare Flüssigkeiten wie Wasser, Kohlenwasserstoffe oder Öle enthält und darüber hinaus noch molekulardispers gelöste Zusatzstoffe wie Säuren, Basen, Salze, Gase oder Tenside enthalten kann. Dabei drückt der Begriff "polar" aus, daß die betreffenden Flüssigkeiten und flüssigen Medien in der Lage sind miteinander oder mit Zusatzstoffen Dipol-Dipol-, Dipol-Ion- und/oder Ion-Ion-Wechselwirkungen einzugehen, wogegen der Begriff "unpolar" darauf hindeutet, daß die betreffenden Flüssigkeiten und flüssigen Medien zu solchen Wechselwirkungen nicht in der Lage sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden agglomerierte sedimentierbare superparamagnetische Feststoffteilchen und sedimentierbare magnetische Feststoffteilchen unter dem Begriff "sedimentierbare Feststoffteilchen" zusammengefaßt.

Unter Tonern sind magnetische Toner zu verstehen. Bei diesen handelt es sich im allgemeinen um kleine Plastikkügelchen, die Farbstoffe und magnetische Partikel eingelagert enthalten und die im Rahmen üblicher Kopierverfahren mit Hilfe von Magnetfeldern beispielsweise auf Papier in gewünschten Mustern aufgebracht und dort fixiert werden.

Aus der US-A-38 43 540 ist ein Verfahren zur Herstellung superparamagnetischer Flüssigkeiten aus superparamagnetischen Feststoffteilchen und unpolaren flüssigen Medien bekannt, bei dem man die Teilchen aus wäßrigen Metallsalzlösungen, welche der chemischen Zusammensetzung der Teilchen entsprechen, mittels einer Base ausfällt, mit Tensiden beschichtet, in unpolare Flüssigkeiten überführt, aus diesen mittels Aceton ausflockt, abtrennt und mit Aceton wäscht, um sie anschließend in einer unpolaren Flüssigkeit zu dispergieren.

Das bekannte Verfahren umfaßt nicht das Ausflocken der Teilchen aus ihren Dispersionen in polaren oder unpolaren flüssigen Medien mittels Methanol oder das Waschen von Dispersionen auf der Basis unpolarer flüssiger Medien mit Basen und Wasser.

Das bekannte Verfahren weist den Nachteil auf, daß es superparamagnetische Flüssigkeiten mit einem nichtakzeptablen Anteil an sedimentierbaren Feststoffteilchen liefert, mit der Folge, daß die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  der Flüssigkeiten niedriger ist als man aufgrund der Ausgangsstoffmenge erwarten konnte. Außerdem weisen solche superparamagnetischen Flüssigkeiten eine unbefriedigende Stabilität auf, d. h., daß in ihnen im Lauf der Zeit irreversible Vorgänge ablaufen, die zu einer weiteren Bildung von sedimentierbaren Feststoffteilchen führen, wodurch die Anwendbarkeit solcher superparamagnetischer Flüssigkeiten erheblich eingeschränkt, wenn nicht sogar ganz aufgehoben wird. Zwar kann die Bildung sedimentierbarer Feststoffteilchen in einem geringen Umfang durch die Verwendung eines Überschusses an Tensiden, der weit über das hinausgeht, was für die Beschichtung der superparamagnetischen Feststoffteilchen notwendig ist, unterdrückt werden, dann aber erhöht sich bekanntermaßen (vgl. die US-A-38 43 540) die Viskosität der superparamagnetischen Flüssigkeiten in unerwünschter Weise.

Aus der US-A-33 51 413 ist es bekannt, daß sich neben kubischen Ferriten Magnetit und  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie jedem anderen beliebigen festen magnetischen Material, das in geeigneter Weise zerkleinert werden kann, auch kubische Mangan-Zink-Ferrite allgemein für die Herstellung superparamagnetischer Feststoffteilchen und superparamagnetischer Flüssigkeiten eignen. Es wird in der Patentschrift allerdings nicht angegeben, welche Zusammensetzung Teilchengröße und Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  geeignete Mangan-Zink-Ferrite aufweisen sollen.

Üblicherweise aber werden für die Herstellung superparamagnetischer Flüssigkeiten superparamagnetischer Magnetit oder  $\gamma$ -Ferrit oder superparamagnetische Mischkristalle aus diesen beiden kubischen Ferriten verwendet (vgl. die US-A-38 43 540), wobei es allgemein bekannt ist, daß die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  durch die Mischkristallbildung gegenüber den reinen Ferriten in geringem Umfange verbessert werden kann.

Aus R. S. Tebble und D. J. Craik, "Magnetic Materials", Wiley-Interscience, London, Seiten 252 bis 270, 1969 ist die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  von nicht superparamagnetischen Magnetit-, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- und NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Feststoffteilchen bekannt (vgl. insbesondere Seite 256, Fig. 7.2). Außerdem geht insbesondere aus der Seite 266, Fig. 7.10 hervor, daß die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  solcher kubischer Ferrite durch die Substitution eines Teils der Mangan-, Kobalt- oder Nickel-Ionen durch Zink-Ionen erhöht werden kann. Dabei wird bei einer Zusammensetzung, die der allgemeinen Formel II



mit den Variablen  
 $M^+$  Co, Ni oder Mn

5  $w$  0,4 bis 0,5

$x$  0,5 bis 0,6

$w+x=1$

entspricht, jeweils ein Maximum der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  erreicht.

Superparamagnetische Ferrite bekannter Zusammensetzung weisen aber den Nachteil auf, daß ihre Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  vergleichsweise niedrig ist. Dem entsprechend müssen für die Herstellung superparamagnetischer Flüssigkeiten hoher Sättigungsmagnetisierung  $M_s$ , jeweils große Mengen an Ferriten verwendet werden. Die betreffenden superparamagnetischen Flüssigkeiten sind dann wegen ihres notwendigerweise hohen Feststoffgehalts unerwünscht hochviskos und oftmals instabil und daher für viele Anwendungszwecke nur bedingt geeignet.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue superparamagnetische Feststoffteilchen und Flüssigkeiten mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften sowie ein neues verbessertes Verfahren zur Herstellung solcher superparamagnetischer Flüssigkeiten zu finden.

Demgemäß wurden die eingangs definierten superparamagnetischen Feststoffteilchen I gefunden.

20 Außerdem wurden superparamagnetische Flüssigkeiten, welche mit Tensiden beschichtete superparamagnetische Feststoffteilchen I in flüssigen Medien kolloidal dispergiert enthalten, gefunden.

Des weiteren wurde ein Verfahren zur Herstellung superparamagnetischer Flüssigkeiten aus superparamagnetischen Feststoffteilchen und unpolaren flüssigen Medien gefunden, bei dem man die Teilchen aus wäßrigen Metallsalzlösungen, die der chemischen Zusammensetzung der Teilchen entsprechen, mittels einer Base ausfällt, mit anionischen Tensiden beschichtet und in eine unpolare Flüssigkeit überführt, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) die in dem wäßrigen Medium befindlichen beschichteten Teilchen mit Methanol ausflockt, abtrennt und in einer unpolaren Flüssigkeit redispergiert

30 und/oder

b) die bereits auf beliebige Weise in einem unpolaren flüssigen Medium dispergierten beschichteten Teilchen mit Methanol ausflockt, abtrennt und in einer unpolaren Flüssigkeit redispergiert.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Verfahrensschritt b zweimal oder mehrmals wiederholt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die in erfindungsgemäßer Weise erhaltenen Dispersionen zunächst mit einer wäßrigen Base und danach solange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert und keine Anionen damit mehr nachweisbar sind.

40 Die erfindungsgemäßen superparamagnetischen Feststoffteilchen I gehören der ihnen übergeordneten Verbindungsklasse der kubischen Ferrite an. Sie sind demnach als superparamagnetische modifizierte kubische Ferrite und spezieller als superparamagnetische modifizierte kubische Zink-Eisen-Ferrite anzusehen, deren Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  durch Modifizierung, d. h. durch Einbau von Kobalt-, Nickel- und/oder Manganionen in das Ferritgitter, erhöht worden ist. Die erfindungsgemäßen superparamagnetischen Feststoffteilchen I sind daher als kubische

45 Kobalt-Zink-Eisen-Ferrite Ia,

Nickel-Zink-Eisen-Ferrite Ib,

Kobalt-Nickel-Zink-Eisen-Ferrite Ic,

Mangan-Zink-Eisen-Ferrite Id,

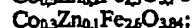
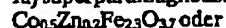
50 Kobalt-Mangan-Zink-Eisen-Ferrite Ie,

Nickel-Mangan-Zink-Eisen-Ferrite If und als

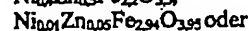
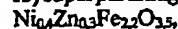
Kobalt-Nickel-Mangan-Zink-Eisen-Ferrite Ig zu bezeichnen.

Beispiele für erfindungsgemäße superparamagnetische Feststoffteilchen I, für deren Zusammensetzung die Bedingung  $w=0$  gilt, sind:

Ia) superparamagnetische kubische Kobalt-Zink-Eisenferrite wie

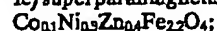


60 Ib) superparamagnetische kubische Nickel-Zink-Eisenferrite wie



65 und

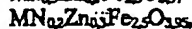
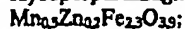
Ic) superparamagnetische kubische Kobalt-Nickel-Zink-Eisenferrite wie





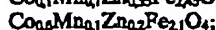
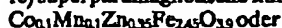
Beispiele für erfindungsgemäße superparamagnetische Feststoffteilchen I, für deren Zusammensetzung die Bedingung  $v = 0$  gilt, sind

Id) superparamagnetische kubische Mangan-Zink-Eisenferrite wie

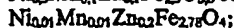
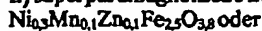


Beispiele für erfindungsgemäße superparamagnetische Feststoffteilchen I, für deren Zusammensetzung die Bedingungen  $v \neq 0$  und  $w \neq 0$  gelten — letztere ergeben sich unmittelbar aus den Bedingungen für die Variablen nach Anspruch 1 — sind

Ie) superparamagnetische kubische Kobalt-Mangan-Zink-Eisen-Ferrite wie

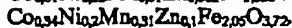
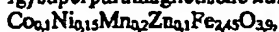


If) superparamagnetische kubische Nickel-Mangan-Zink-Eisen-Ferrite wie



und

Ig) superparamagnetische kubische Kobalt-Nickel-Mangan-Zink-Eisen-Ferrite wie



Von diesen erfindungsgemäßen superparamagnetischen Feststoffteilchen Ia bis Ig sind die superparamagnetischen kubischen Kobalt-Mangan-Zink-Eisen-Ferrite Ie und die superparamagnetischen kubischen Nickel-Mangan-Zink-Eisen-Ferrite If besonders bevorzugt.

Die Teilchengröße der Feststoffteilchen I entspricht einer inneren Oberfläche nach BET von 40 bis 130, vorzugsweise 50 bis 120 und insbesondere 60 bis 110 g/m<sup>2</sup>.

In einem Magnetfeld der Stärke von 160 kA/m weisen die Feststoffteilchen I eine Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  von über 60 nTm<sup>3</sup>/g auf.

Die erfindungsgemäßen superparamagnetischen Feststoffteilchen I können nach beliebigen geeigneten Methoden, beispielsweise durch Zerkleinern größerer nicht superparamagnetischer Feststoffteilchen entsprechender Zusammensetzung, erhalten werden. Vorteilhafterweise erfolgt jedoch ihre Herstellung durch rasches Ausfällen aus wäßrigen Lösungen, in denen die Kobalt-, Nickel- und/oder Mangansalze sowie die Zink und Eisensalze in den entsprechenden Kombinationen und molaren Verhältnissen vorliegen, durch Zugabe in etwa stöchiometrischer Mengen an wäßrigen Basen wie Natronlauge. Dabei ist es üblich, das Ausfällen unter Inertgas durchzuführen. Es ist von Vorteil, wenn das Verhältnis  $q$  von Gehalt an zweiwertigem Eisen zu Gesamteisengehalt in den wäßrigen Lösungen vor dem Ausfällen  $q = 0,01$  bis 0,9, vorzugsweise 0,15 bis 0,6 und insbesondere 0,2 bis 0,5 beträgt.

Nach dem Ausfällen wird in den Reaktionsgemischen aus Feststoffteilchen I und wäßrigen Medien in üblicher und bekannter Weise ein pH von 10 bis 12, vorzugsweise 11, eingestellt, wonach man die Reaktionsgemische bei Raumtemperatur eine gewisse Zeit stehen läßt. Anschließend werden die Reaktionsgemische neutralisiert. Danach trennt man die Feststoffteilchen I in üblicher und bekannter Weise ab, wäscht sie nach und trocknet sie.

Die Feststoffteilchen I eignen sich hervorragend als Komponenten von magnetischen Tonern und Tinten. Vor allem aber eignen sie sich als superparamagnetische Komponenten in den erfindungsgemäßen superparamagnetischen Flüssigkeiten.

Die erfindungsgemäßen superparamagnetischen Flüssigkeiten enthalten die mit Tensiden beschichteten erfindungsgemäßen superparamagnetischen Feststoffteilchen I kolloidal dispergiert in flüssigen Medien.

Bei diesen flüssigen Medien kann es sich sowohl um polare als auch um unpolare Medien handeln, wobei die polaren Medien in der Hauptsache polare Flüssigkeiten und die unpolaren Medien in der Hauptsache unpolare Flüssigkeiten enthalten.

Eine geeignete polare Flüssigkeit ist Wasser.

Beispiele geeigneter unpolarer Flüssigkeiten sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexane, Heptane, Octane, Nonane, Cyclopentan, Alkylcyclopentane, Cyclohexan, Alkylcyclohexane oder Petrolether eines Siedebereiches von 20 bis 160°C; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol; oder halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Dichlordifluormethan oder die Dichlortetrafluorethane; von denen die Petrolether besonders vorteilhaft sind.

Weitere Beispiele geeigneter unpolarer Flüssigkeiten sind Mineralöle, Silikonöle, Öle auf der Basis von fluorierten Ethern, von fluorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, von Alkylestern von Mono- und/oder Dicarbonsäuren, von hydrierten Poly- $\alpha$ -olefinen, von Polyisobutylen, von Alkylaromaten, von hydrierten Poly- $\alpha$ -olefinen und Alkylaromaten oder von Gemische aus solchen Ölen, wobei die Öle auf der Basis von hydrierten

Poly- $\alpha$ -olefinen und/oder von Alkylaromaten sowie Öle auf der Basis von Polyisobutylen und die aliphatischen Mineralöle von besonderem Vorteil sind.

Die Viskosität geeigneter Öle liegt im allgemeinen bei 2 bis 1000 mPas bei beispielsweise 20°C und/oder bei 1 bis 300 mPas bei beispielsweise 40°C. Im allgemeinen liegt ihre Verdampfungsrate bei 80°C unterhalb von  $10^{-5}$ , vorzugsweise  $10^{-7}$  und insbesondere  $10^{-8}$  gcm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>. Sie weisen oftmals eine Dichte bei 20°C von 0,7 bis 0,9 gcm<sup>-3</sup> auf. Ihr Siedebereich liegt vorzugsweise bei 200 bis 600°C bei Normaldruck, bei 0,01 bis 0,3 mbar kann der Siedebereich auch bei 100 bis 300°C liegen.

Für die Beschichtung der Feststoffteilchen I kommen vor allem wasserlösliche kationische und anionische Tenside oder elektrisch neutrale Tenside wie Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymerisate in Frage; bevorzugt sind die anionischen Tenside.

Beispiele geeigneter Tenside sind demnach Alkylsulfonate und ihre Salze wie etwa Natriumeicosanylsulfonat oder Kaliumperfluorooctadecylsulfonat; Fettalkoholethersulfate und ihre Salze wie etwa Natrium-3,6-dioxaoctadecylsulfat; Fettalkoholphosphorsäuremonoester und ihre Mono- und Dialkalisalze wie etwa Natrium- und Dinatriumoctadecylphosphat; oder langkettige, einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigte Fettsäuren mit 16 bis 25 Kohlenstoffatomen im Alkenylrest und ihre Alkali- oder Ammoniumsalze wie etwa Ölsäure oder Natrium- oder Ammoniumoleat, von denen die Ölsäure und ihre Salze ganz besonders bevorzugt sind.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen superparamagnetischen Flüssigkeiten kann in geeigneter Weise nach Methoden, die vom Stand der Technik her bekannt sind, erfolgen. Es ist jedoch von besonderem Vorteil, wenn die erfindungsgemäßen superparamagnetischen Flüssigkeiten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung superparamagnetischer Flüssigkeiten, gewonnen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung superparamagnetischer Flüssigkeiten ist jedoch nicht nur auf erfindungsgemäße superparamagnetische Flüssigkeiten, welche die Feststoffteilchen I enthalten, beschränkt, sondern läßt sich mit großem Erfolg auch bei der Synthese superparamagnetischer Flüssigkeiten anwenden, welche andere supermagnetische Feststoffteilchen enthalten.

Demnach kann das erfindungsgemäße Verfahren auf alle para- oder ferromagnetische Feststoffe angewendet werden, sofern sie sich in wäßrigen Medien in kolloidal dispergierter Form in einer Teilchengröße von 5 bis 15 nm durch Ausfällen mittels Basen aus ihren wasserlöslichen Salzen herstellen lassen und nach ihrer Herstellung gegenüber den wäßrigen Medien stabil sind.

Beispiele für andere geeignete Feststoffe sind vor allem kubische Ferrite wie Magnetit,  $\gamma$ -Ferrit, Mangan-Eisen-Ferrit, Kobalt-Eisen-Ferrit, Nickel-Eisen-Ferrit, Zink-Eisen-Ferrit oder Mischkristalle aus Magnetit und  $\gamma$ -Ferrit.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete unpolare Flüssigkeiten sind die vorstehend genannten, von denen die Petrolether, die Öle auf der Basis von hydrierten Poly- $\alpha$ -olefinen und/oder von Alkylaromaten sowie die Öle auf der Basis von Polyisobutylen und die aliphatischen Mineralöle von besonderem Vorteil sind.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete anionische Tenside sind die vorstehend genannten, von denen die Ölsäure und ihre Salze von besonderem Vorteil sind.

Verfahrenstechnisch bietet das Verfahren keine Besonderheiten — d. h., daß zu seiner Ausübung an und für sich keine speziell hierfür entwickelte und angepaßte Apparaturen notwendig sind und die einzelnen Verfahrensschritte — jeder für sich gesehen — auf bekannten chemischen Arbeitsmethoden beruhen.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von der Herstellung kolloidaler wäßriger Dispersionen von mit anionischen Tensiden beschichteten superparamagnetischen Feststoffteilchen.

Im allgemeinen geschieht dies durch rasches Ausfällen der superparamagnetischen Feststoffteilchen unter Inertgas aus wäßrigen Lösungen entsprechend zusammengesetzter Salzgemische mittels in etwa stöchiometrischer Mengen an wäßrigen Basen wie etwa Natronlauge. Dabei kann die Teilchengröße der Feststoffteilchen durch Variation der Salz- und Basenkonzentration, der Fällungstemperatur- und -geschwindigkeit sowie des Verhältnisses  $q$  von Gehalt an zweiwertigem Eisen zu Gesamteisengehalt in den wäßrigen Lösungen vor dem Ausfällen in gewünschter Weise eingestellt werden. Üblicherweise wird in den Reaktionsgemischen aus Feststoffteilchen und wäßrigen Medien nach dem Ausfällen ein pH von 10 bis 12, vorzugsweise 11, eingestellt, wonach man die Reaktionsgemische eine gewisse Zeit, üblich sind 15 bis 60 Minuten, bei Raumtemperatur stehen läßt. Danach werden die Reaktionsgemische im allgemeinen neutralisiert. Die Feststoffteilchen werden nun in geeigneter Weise von den wäßrigen Medien abgetrennt, beispielsweise durch Sedimentation in einem Magnetfeld oder durch Filtration, und weitgehend elektrolytfrei gewaschen. Danach werden die Teilchen, oder deren Aufschlämmungen in Wasser mit wäßrigen Lösungen eines oder mehrerer anionischer Tenside, beispielsweise mit wäßrigen Lösungen von Natriumoleat, versetzt, wobei man üblicherweise einen Überschuß an Tensiden verwendet, der über die Menge hinausgeht, wie sie normalerweise zur Bedeckung der superparamagnetischen Feststoffteilchen mit einer monomolekularen Schicht notwendig ist. Die so erhaltenen kolloidalen Dispersionen aus beschichteten Teilchen und wäßrigen Medien werden auf einen pH von 10 bis 12, vorzugsweise 11, eingestellt und längere Zeit, üblich sind 15 Minuten bis 3 Stunden, auf Temperaturen von 70 bis 100°C, vorzugsweise 90°C, unter Rühren erhitzt und gegebenenfalls anschließend neutralisiert.

Es ist üblich diesen Verfahrensschritt insgesamt unter Ausschuß von Luftsauerstoff durchzuführen.

Die in den wäßrigen Medien befindlichen beschichteten Teilchen werden nun in dem erfindungsgemäßen Verfahrensschritt a durch Zugabe von Methanol ausgeflockt, wobei die Methanolvolumina den Volumina der wäßrigen Medien in etwa entsprechen. Von Vorteil ist es, wenn, bezogen auf die Volumina der wäßrigen Medien, ein Methanolüberschuß verwendet wird.

Die ausgeflockten beschichteten Teilchen werden von den polaren flüssigen Medien, die in der Hauptsache Wasser und Methanol enthalten, in bekannter Weise, z. B. durch Zentrifugieren und/oder durch Sedimentation in einem Magnetfeld, abgetrennt und gegebenenfalls mit frischem Methanol gewaschen und/oder getrocknet. Danach werden die Teilchen in unpolaren Flüssigkeiten redispersiert, wobei es erfindungsgemäß von Vorteil ist,

wenn man sie zunächst in unpolaren Flüssigkeiten wie Petrolether, welche niedriger siedend als die erfindungsgemäß anzuwendenden Öle, redispersiert.

Die in den unpolaren flüssigen Medien redispersierten beschichteten Teilchen werden nun in dem erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b erneut mittels Methanol ausgeflockt, wobei die Methanolvolumina den Volumina der unpolaren flüssigen Medien in etwa entsprechen. Von Vorteil ist es, wenn, bezogen auf die Volumina der unpolaren flüssigen Medien, ein Methanolüberschuß verwendet wird.

Die ausgeflockten beschichteten Teilchen werden von den unpolaren flüssigen Medien abgetrennt, gegebenenfalls mit frischem Methanol gewaschen und/oder getrocknet und anschließend in unpolaren Flüssigkeiten redispersiert. Dabei ist es erfindungsgemäß von Vorteil, die ausgeflockten beschichteten Teilchen in niedriger siedenden unpolaren Flüssigkeiten wie Petrolether zu redispersieren, wobei die Volumina der unpolaren Flüssigkeiten in etwa den Volumina der ursprünglichen unpolaren flüssigen Medien entsprechen.

Der erfindungsgemäße Verfahrensschritt b kann zwei- oder mehrmals durchgeführt werden.

Für den Fall, daß der erfindungsgemäße Verfahrensschritt a entfällt, erfolgt das Überführen der in den wäßrigen Medien befindlichen beschichteten Teilchen in die unpolaren flüssigen Medien bekanntermaßen durch Zugabe unpolarer Flüssigkeiten, Durchmischen der resultierenden polaren und unpolaren flüssigen Mischmedien und Phasentrennung, wonach man den erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b obligatorisch zwei- oder mehrmals durchführt.

Die hiernach erhaltenen Dispersionen aus beschichteten Teilchen und unpolaren flüssigen Medien können zunächst mit einer wäßrigen Base wie Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniakwasser und danach mit Wasser so lange gewaschen werden, bis das Waschwasser neutral reagiert und keine Anionen darin mehr nachweisbar sind, d. h. das übliche und bekannte Nachweisreaktionen für die betreffenden Anionen negativ verlaufen.

Dabei kann sowohl die Wäsche mit Basen als auch die mit Wasser kontinuierlich in hierfür geeigneten Anlagen, beispielsweise in Extraktionskolonnen oder Gegenstromextraktoren, oder diskontinuierlich, beispielsweise in Scheidetrichtern oder Rührkesseln, durchgeführt werden. Es versteht sich von selbst, daß nach jedem Waschschritt eine Phasentrennung erfolgt. Wird das Waschen diskontinuierlich durchgeführt, dann ist es von Vorteil, jeweils mehrere kleine Portionen an wäßrigen Basen und Wasser anstelle jeweils einer großen Portion zu verwenden.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Waschen mit wäßrigen Basen und mit Wasser dann obligatorisch, wenn die beiden Verfahrensschritte a und b nicht ausgeführt werden.

Die in dieser Weise erhaltenen superparamagnetischen Flüssigkeiten können, falls sich dies als notwendig erweist, noch in geeigneter Weise getrocknet werden. In Frage kommt hierbei beispielsweise die azeotrope Destillation des Wassers aus den unpolaren flüssigen Medien nach Zusatz von Verbindungen, die mit Wasser azeotrop siedende Gemische bilden.

Aus den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Dispersionen aus beschichteten superparamagnetischen Feststoffteilchen und unpolaren flüssigen Medien können die Teilchen in andere unpolare flüssige Medien überführt werden. Dies kann z. B. dadurch geschehen, daß man in dem erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b die ausgeflockten beschichteten Teilchen in einer anderen als der vor dem Ausflocken verwendeten unpolaren Flüssigkeit redispersiert. Dabei kann man die Menge der zweiten unpolaren Flüssigkeit so wählen, daß superparamagnetische Flüssigkeiten mit einem gewünschten Teilchengehalt resultieren. Bevorzugt wird jedoch die zweite unpolare Flüssigkeit zu der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen superparamagnetischen Flüssigkeit hinzugegeben, wobei es von Vorteil ist, wenn die zweite unpolare Flüssigkeit sehr viel höher siedet als diejenige, welche die Basis des flüssigen unpolaren Mediums der superparamagnetischen Flüssigkeit bildet, und wobei ihre Menge so gewählt wird, daß die neue Dispersion nach dem Abdampfen der niedriger siedenden unpolaren Flüssigkeit aus dem Mischmedium den gewünschten Teilchengehalt aufweist. Als niedriger siedende unpolare Flüssigkeiten kommen hier vor allem Petrolether in Frage. Beispiele geeigneter höher siedender unpolarer Flüssigkeiten sind die vorstehend genannten Öle.

Darüber hinaus kann das Verfahren weitere Verfahrensschritte umfassen. So kann es sich als vorteilhaft erweisen, wenn man nach den erfindungsgemäßen Verfahrensschritten aus den dann jeweils vorliegenden Dispersionen aus beschichteten Teilchen und unpolaren flüssigen Medien, die sedimentierbaren Feststoffteilchen durch Zentrifugieren und/oder durch Sedimentieren in einem Magnetfeld abtrennt, wobei im allgemeinen dem Zentrifugieren den Vorzug gegeben wird.

Obwohl das Zentrifugieren im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens an sich nicht ausgeübt werden muß, wird es dennoch immer ausgeführt, da es sich hervorragend dazu eignet, die Vorteile, durch welche sich das erfindungsgemäße Verfahren auszeichnet, zu belegen. Da beim Zentrifugieren den Dispersionen die sedimentierbaren Feststoffteilchen entzogen werden, erniedrigt sich die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  von Dispersionen mit einem hohen Anteil an sedimentierbaren Feststoffteilchen gegenüber der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  von vergleichbaren Dispersionen mit einem niedrigen Anteil an solchen Teilchen. Geht man also bei der Herstellung der betreffenden Dispersionen nach unterschiedlichen Verfahren vor, aber von den gleichen Ausgangsstoffen in den gleichen Mengen aus, so wird die unterschiedliche Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  der betreffenden Dispersionen, d. h. der superparamagnetischen Flüssigkeiten, zu einem direkten Maß des Erfolgs der unterschiedlichen Verfahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber dem Stand der Technik zahlreiche Vorteile auf. Mit seiner Hilfe lassen sich superparamagnetische Flüssigkeiten in einfacher und exakt reproduzierbarer Weise herstellen. Die so hergestellten superparamagnetischen Flüssigkeiten weisen eine deutlich höhere Sättigungsmagnetisierung  $M_s$ , eine höhere Stabilität und eine niedrigere Viskosität auf als diejenigen, welche nach dem Stand der Technik hergestellt worden sind. Dabei ergeben sich für die erfindungsgemäßen superparamagnetischen Flüssigkeiten auf der Basis der Feststoffteilchen I hinsichtlich der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$ , der Stabilität und der Viskosität weitere zusätzliche Vorteile, wenn sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wer-



den.

Insgesamt sind sowohl die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten superparamagnetischen Flüssigkeiten auf der Basis beschichteter superparamagnetischer Feststoffteilchen als auch die erfindungsgemäßen superparamagnetischen Flüssigkeiten auf der Basis der Feststoffteilchen I und insbesondere die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten superparamagnetischen Flüssigkeiten auf der Basis der Feststoffteilchen I hervorragend geeignet für Anwendungen auf den Gebieten der Wellenabdichtung, insbesondere in der Computer- und Vakuumtechnik; der Dämpfung von Lautsprechern und Schrittmotoren in der Elektrotechnik; der Dichtentrennung von Feststoffen wie Erzen oder Metallen, insbesondere im Bergbau oder der chemischen Industrie; der Mikroverkapselung von Wirkstoffen, insbesondere in der Medizin oder im Pflanzenschutz; der Ölpestbeseitigung; der Energiekonversion allgemein; der Flüssigkristallanzeigen; der magnetischen Ventile, insbesondere in der Hoch- und Ultrahochvakuumtechnik; oder der Treibstoffzusätze, insbesondere in der Weltraumtechnik.

#### Beispiele

In den Beispielen und Vergleichsversuchen wurde die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  ( $\text{nTm}^3/\text{g}$ ) sowohl der superparamagnetischen Feststoffteilchen als auch der superparamagnetischen Flüssigkeiten in einem Magnetfeld der Stärke 160 kA/m direkt nach der Herstellung bestimmt. Im Falle superparamagnetischer Flüssigkeiten, welche nach unterschiedlichen Verfahren, aber ausgehend von den gleichen Ausgangsstoffen in den gleichen Mengen hergestellt und aus denen die sedimentierbaren Feststoffteilchen abzentrifugiert worden waren, war die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  ein direktes Maß für den Erfolg der jeweils angewandten Herstellverfahren.

Daneben wurde noch in einigen Fällen die Ausbeute in % am tensidbeschichteten superparamagnetischen Feststoffteilchen über das Auswiegen der abzentrifugierten sedimentierbaren Feststoffteilchen bestimmt, wobei die theoretische Ausbeute zu 100% angesetzt wurde.

Die innere Oberfläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) isolierter und getrockneter superparamagnetischer Feststoffteilchen wurde nach der BET-Methode gemessen. Die innere Oberfläche diente als Maß für die Teilchengröße.

Die Stabilität der superparamagnetischen Flüssigkeiten wurde wie folgt ermittelt:

Man lagerte die superparamagnetischen Flüssigkeiten 7 Tage lang bei Raumtemperatur in senkrecht stehenden Röhrchen der Höhe 140 mm und des Durchmessers 3 mm. Nach dieser Zeit wurde mit Hilfe der Induktionsmethode geprüft, ob sich in den senkrecht stehenden Flüssigkeitssäulen ein Gradient der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  gebildet hatte. Kam es nun zu einer Abnahme der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  in den oberen Bereichen der Flüssigkeitssäulen und zu einer Zunahme der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  in den unteren Bereichen, dann zeigte dies irreversible Veränderungen, begleitet von Sedimentation, in den betreffenden superparamagnetischen Flüssigkeiten an, d. h., die betreffenden superparamagnetischen Flüssigkeiten waren instabil. Das Ausmaß der Instabilität wurde anhand der nach der Induktionsmethode gemessenen Funktion "Sättigungsmagnetisierung  $M_s = f(\text{Höhe des Meßpunktes in der Flüssigkeitssäule})$ " beurteilt und mit:

- 1 keine Sedimentation — stabil;
- 2 geringfügige, gerade noch nachweisbare Sedimentation;
- 3 geringfügige, aber eindeutig nachweisbare Sedimentation;
- 4 starke Sedimentation;
- 5 praktisch vollständige Sedimentation;

benotet.

Die Viskosität (mPas) der superparamagnetischen Flüssigkeiten wurde mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters bestimmt.

#### Beispiele 1 bis 7

Herstellung erfindungsgemäßer superparamagnetischer Feststoffteilchen I; allgemeine Herstellvorschrift:

Metallchloride wurden in der gewünschten Kombination mit dem gewünschten molaren Verhältnis in Wasser gelöst. Diese Lösung wurde unter Inertgas rasch zu einer vorgelegten in etwa stöchiometrischen Menge an wäßriger Natronlauge hinzugegeben, wobei sich Feststoffteilchen I der gewünschten Zusammensetzung und Größe bildeten. Das Reaktionsgemisch aus den Teilchen und wäßrigem Medium wurde durch Zugabe von Salzsäure auf pH 11 gebracht, wonach man das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur stehen ließ. Danach wurde das Reaktionsgemisch neutralisiert. Die darin befindlichen Feststoffteilchen I wurden vom wäßrigen Medium durch Filtration abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und an der Luft bei 120°C getrocknet.

Die Tabelle 1 gibt Auskunft über die Zusammensetzung der Metallsalzlösungen und über die der erfindungsgemäßen superparamagnetischen Feststoffteilchen I.

Die Tabelle 2 faßt die an den Feststoffteilchen I ermittelten Meßwerte zusammen.



Tabelle 1

Zusammensetzung der Metallsalzlösungen vor dem Ausfällen und Zusammensetzung der daraus ausgefallten erfindungsgemäßen superparamagnetischen Feststoffteilchen I

Bsp. Nr.	Zusammensetzung der Metallsalzlösungen, angegeben als molares Verhältnis der Metallionen $\text{Co}^{2\oplus} : \text{Ni}^{2\oplus} : \text{Mn}^{2\oplus} : \text{Zn}^{2\oplus} : \text{Fe}^{2\oplus} : \text{Fe}^{3\oplus}$						q $\frac{(\text{Fe}^{2\oplus})}{\text{Fe}^{2\oplus} + \text{Fe}^{3\oplus}}$	Zusammensetzung der Feststoffteilchen I	
1	—	—	0,5	0,2	0,8	1,5	0,38	$\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{2,3}\text{O}_{3,9}$	5
2	—	—	0,2	0,3	0,8	1,7	0,32	$\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{3,97}$	
3	—	—	0,1	0,1	0,8	2,0	0,28	$\text{Mn}_{0,1}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_{2,8}\text{O}_{3,8}$	15
4	—	—	0,48	0,12	1,2	1,2	0,5	$\text{Mn}_{0,48}\text{Zn}_{0,12}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_{3,95}$	
5	—	—	0,2	0,3	0,5	2,0	0,2	$\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	
6	0,1	—	0,2	0,2	0,7	1,8	0,27	$\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{2,5}, \text{O}_{3,7}$	20
7	—	0,1	0,2	0,2	0,7	1,8	0,27	$\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{2,5}, \text{O}_{3,96}$	

Tabelle 2

Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  und  
innere Oberfläche nach BET der  
erfindungsgemäßen Feststoffteilchen I

Bsp. Nr.	Sättigungs- magneti- sierung $M_s$ (nTm <sup>3</sup> /g)	innere Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	
1	68	89	
2	72	92	
3	70	100	35
4	66	64	
5	67	116	
6	75	67	
7	75	84	40

## Vergleichsversuch A

Herstellung superparamagnetischen Feststoffteilchen des Standes der Technik; Herstellvorschrift:

Nach der bei den Beispielen 1 bis 7 angegebenen allgemeinen Herstellvorschrift wurden superparamagnetische Magnetitteilchen hergestellt ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Dabei lag das Verhältnis  $q$  bei 0,36. Die superparamagnetischen Magnetitteilchen wiesen eine Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  von 54 nTm<sup>3</sup>/g und eine innere Oberfläche nach BET von 104 m<sup>2</sup>/g auf.

## Vergleichsversuch B

Herstellung superparamagnetischer Mangan-Zink-Eisen-Ferritteilchen, deren Zusammensetzung derjenigen von paramagnetischen Teilchen des Standes der Technik entspricht; Herstellvorschrift:

Nach der bei den Beispielen 1 bis 7 angegebenen allgemeinen Herstellvorschrift wurden superparamagnetische Mangan-Zink-Eisen-Ferritteilchen hergestellt, wobei das molare Verhältnis der Metallionen in der Metallsalzlösung vor dem Ausfällen bei

$$\text{Mn}^{2+}:\text{Zn}^{2+}:\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 0,5:0,5:0,6:1,4$$

lag und  $q$  gleich 0,36 war. Es resultierten nicht erfindungsgemäße superparamagnetische Feststoffteilchen der Zusammensetzung  $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Diese Zusammensetzung entsprach derjenigen von paramagnetischen Mangan-Zink-Eisen-Ferritteilchen des Standes der Technik, bei der bekanntermaßen ein Maximum der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  erreicht wird. Im Gegensatz dazu wiesen die superparamagnetischen  $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -Feststoffteilchen bei einer inneren Oberfläche von 94 m<sup>2</sup>/g eine Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  von lediglich 50 nTm<sup>3</sup>/g auf, die deutlich unterhalb derjenigen erfindungsgemäßer superparamagnetischer Feststoffteilchen I lag.

## Beispiele 8 bis 11

Herstellung erfindungsgemäßer superparamagnetischer Flüssigkeiten aus den erfindungsgemäßen superparamagnetischen Feststoffteilchen I; allgemeine Herstellvorschrift:

Der feuchte Filterkuchen aus Feststoffteilchen I, welcher nach der bei den Beispielen 1 bis 7 beschriebenen allgemeinen Herstellvorschrift enthalten wurde, wurde in Wasser aufgeschlämmt. Zu dieser Aufschlämmung wurde eine Lösung von Natriumoleat in Wasser zugegeben, wobei die Natriumoleatmenge so gewählt worden war, daß sie für die Beschichtung der Feststoffteilchen I zumindest ausreichte.

Zu dieser Dispersion beschichteter Feststoffteilchen I in wäßrigem Medium wurden mindestens ebenso viele Volumenteile Petrolether zugegeben, wie an Volumenteilen wäßrigen Mediums vorlagen. Die resultierende Mischung aus zwei flüssigen Phasen wurde durchmischt, wobei die tensidbeschichteten superparamagnetischen Feststoffteilchen in den Petrolether überführt wurden. Danach ließ man die Mischung so lange stehen, bis sich die beiden flüssigen Phasen wieder vollständig getrennt hatten. Das feststofffreie wäßrige Medium wurde dann abgetrennt und verworfen.

Die beschichteten Feststoffteilchen I wurden nun zweimal durch Zugabe von mindestens ebenso vielen Volumenteilen Methanol, wie an Volumenteilen Petrolether vorlagen, aus ihren Dispersionen in Petrolether ausgeflockt und jedesmal nach der Abtrennung des Petrolether/Methanol-Mediums in den gleichen Volumenteilen frischen Petrolethers redispergiert.

Anschließend gab man so viele Gewichtsteile an höher siedenden unpolaren Flüssigkeiten hinzu, wie es dem gewünschten Gehalt an beschichteten Feststoffteilchen I in der superparamagnetischen Flüssigkeit entsprach und destillierte den Petrolether ab.

Die Tabelle 3 gibt Auskunft über die Ausgangsstoffe und die Zusammensetzung der hergestellten erfindungsgemäßen superparamagnetischen Flüssigkeiten.

Die Tabelle 4 faßt die an ihnen ermittelten Meßergebnisse zusammen.

Tabelle 3

Herstellung erfindungsgemäßer superparamagnetischer Flüssigkeiten aus erfindungsgemäßen superparamagnetischen Feststoffteilchen

Bsp. Nr.	Feststoffteilchen gemäß	Ausgangsstoffe unpolare Flüssigkeiten chemische Natur:	Physikalische Eigenschaften:	superparamagnetische Flüssigkeit: Gew. % Feststoffteilchen I
8	Bsp. 2	Alkylaromat + hydriertes Poly- $\alpha$ -olefin	Dichte (20 °C): 0,87 gcm <sup>3</sup> Viskosität (40 °C): 78 mPas	32
9	Bsp. 2	Poly-isobutylen	Dichte (20 °C): 0,89 gcm <sup>3</sup> Viskosität (20 °C): 118 mPas Siedebereich: 290 bis 390 °C massenmittleres Molgewicht: 320	31
10	Bsp. 6	aliphatisches Mineralöl	Dichte (20 °C): 0,78 gcm <sup>3</sup> Viskosität (25 °C): 2 mPas Siedebereich <sup>a</sup> : 204 – 247 °C	37,3
11	Bsp. 7	aliphatisches Mineralöl	Dichte (20 °C): 0,78 gcm <sup>3</sup> Viskosität (25 °C): 2 mPas Siedebereich <sup>a</sup> : 204 – 247 °C	44,6

a: bei der niedrigen Temperatur sind 5% des Öls verdampft, bei der höheren 95% (bei Normaldruck);

Tabelle 4

Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  und  $M_s/\text{Gew. \% Feststoffteilchen I}$  der erfindungsgemäßen superparamagnetischen Flüssigkeiten

Bsp. Nr.	$M_s$ (nTm <sup>1</sup> /g)	$M_s/\text{Gew. \%}$ (nTm <sup>1</sup> /g · Gew. %)
8	26	0,81
9	24	0,77
10	29	0,78
11	35	0,78

Herstellung erfindungsgemäßer superparamagnetischer Flüssigkeiten, welche mit Tensiden beschichtete superparamagnetische Feststoffteilchen I enthalten; Herstellvorschrift:

Es wurden vier Lösungen aus 25,46 g  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 11,69 g  $\text{ZnCl}_2$ , 68,2 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und 197,06 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in jeweils 400 ml Wasser hergestellt. Diese Lösungen wurden unter Stickstoff zu jeweils 400 ml 8 n Natronlauge zugegeben. Die vier Reaktionsgemische wurden unter Stickstoff durch Zugabe weiterer Natronlauge auf pH 11 gebracht, während 30 Minuten stehen gelassen und mittels Salzsäure neutralisiert. Die in den vier Reaktionsgemischen vorliegenden Feststoffteilchen I wurden unter Stickstoff in einem Magnetfeld sedimentiert, wonach man die wäßrigen Medien abdekantierte und die Feststoffteilchen I unter Stickstoff so lange mit Wasser extrahierte bis das Waschwasser neutral reagierte und keine Anionen darin mehr nachweisbar waren.

Alle vier Proben wiesen die erfindungsgemäße Zusammensetzung  $\text{Mn}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$  auf.

Die vier Proben wurden unter Stickstoff in jeweils 800 ml Wasser aufgeschlämmt, wonach man diese Aufschlämmungen mit Lösungen von jeweils 25 g Ölsäure in 500 ml Natronlauge (pH 11) versetzte. Die resultierenden Mischungen wurden unter Stickstoff auf einen pH von 11 eingestellt, bei 80°C 30 Minuten lang gerührt und danach auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Aus den so erhaltenen Dispersionen wurden die beschichteten Feststoffteilchen I durch Zugabe von jeweils 1500 ml Methanol ausgeflockt, von den Wasser/Methanol-Medien abgetrennt, mit Methanol nachgewaschen, getrocknet und in jeweils 1500 ml Petrolether redispersiert.

Aus den so erhaltenen Dispersionen wurden die beschichteten Feststoffteilchen I durch Zugabe von jeweils 3000 ml Methanol ausgeflockt, von den Petrolether/Methanol-Medien abgetrennt, getrocknet und in jeweils 1500 ml Petrolether redispersiert.

Aus diesen vier Dispersionen wurden die sedimentierbaren Feststoffteilchen durch Zentrifugieren entfernt.

Anschließend wurden zu diesen vier Dispersionen jeweils 318,33 g jeweils einer höher siedenden unpolaren Flüssigkeit zugegeben, wobei deren Menge jeweils auf einen theoretischen Feststoffgehalt der vom Petrolether befreiten superparamagnetischen Flüssigkeiten von 30 Gew.% bezogen war.

Danach wurde der Petrolether durch Abdampfen im Vakuum aus den Dispersionen entfernt, wonach vier superparamagnetische Flüssigkeiten auf der Basis höher siedender unpolare flüssiger Medien resultierten, die erneut zentrifugiert wurden.

Als höher siedende unpolare Flüssigkeiten wurden verwendet:

In Beispiel 12:

Ein Öl aus Alkylaromaten und hydrierten Poly- $\alpha$ -olefinen; physikalische Eigenschaften, Dichte (20°C): 0,86  $\text{gcm}^{-3}$ , Viskosität (40°C): 28 mPas;

in Beispiel 13:

Ein hydriertes Poly- $\alpha$ -olefin-Öl; physikalische Eigenschaften, Dichte (20°C): 0,82  $\text{gcm}^{-3}$ , Viskosität (40°C): 15 mPas;

in Beispiel 14:

Ein Monoalkylbenzol; physikalische Eigenschaften, Siedebereich um 120°C bei 0,047 mbar, Dichte (20°C): 0,89;

in Beispiel 15:

Ein Polyisobutylenöl; physikalische Eigenschaften, Dichte (20°C): 0,83  $\text{gcm}^{-3}$ , Viskosität (20°C): 118 mPas, Siedebereich (Normaldruck): 290 (5% des Öls sind verdampft) – 390°C (95% des Öls sind verdampft), massenmittleres Molgewicht: 320.

Die Tabelle 5 gibt Auskunft über Ausbeute an Feststoffteilchen I, Sättigungsmagnetisierung  $M_s$ , der erfindungsgemäßen superparamagnetischen Flüssigkeiten sowie deren Viskosität und deren Stabilität.

Tabelle 5  
Beispiele 12 bis 15, Versuchsergebnisse

Beispiel Nr.	Ausbeute an Feststoffteilchen I (%)	Sättigungsmagnetisierung $M_s$ , der superparamagnetischen Flüssigkeiten ( $\text{nTm}^3/\text{g}$ )	Viskosität (mPas) bei			Stabilität (Note)
			20 °C	40 °C	80 °C	
12	> 95	29	210	69	13	1
13	> 95	29	76	33	11	1
14	> 90	19	18	9	4	1
15	> 95	26	38	17	6	1

#### Beispiele 16a bis 16f

Herstellung superparamagnetischer Flüssigkeiten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren; Herstellvorschrift:

Gemäß der bei den Beispielen 12 bis 15 angegebenen Herstellvorschrift wurde eine Dispersion aus mit anionischen Tensiden beschichteten superparamagnetischen Magnetitteilchen und wäßrigem Medium aus 195 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 103 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  hergestellt.

Daraus wurden die betreffenden Magnetitteilchen durch Zugabe von Methanol (1000 ml) ausgeflockt und wie

beschrieben in Petrolether (1000 ml) redispergiert, erneut mit Methanol (1000 ml) ausgeflockt und anschließend wiederum in Petrolether (1000 ml) redispergiert.

Anschließend wurde die so erhaltene Dispersion zentrifugiert und in sechs gleiche Portionen aufgeteilt.

Zu diesen gab man jeweils eine auf einen theoretischen Feststoffgehalt der petroletherfreien superparamagnetischen Flüssigkeiten von 37,5 Gew.% bezogene Menge an unterschiedlichen höher siedenden unpolaren Flüssigkeiten (26,6 g), wobei die folgenden zur Anwendung kamen:

In Beispiel 16a:

Ein Polyisobutylenöl; physikalische Eigenschaften, Dichte (20°C): 0,83 gcm<sup>-3</sup>, Viskosität (20°C): 118 mPas, Siedebereich (Normaldruck): 290 (5% des Öls sind verdampft) — 390°C (95% des Öls sind verdampft), massenmittleres Molgewicht: 320;

in Beispiel 16b:

Ein Alkylaromatenöl; physikalische Eigenschaften, Dichte (20°C): 0,87 gcm<sup>-3</sup>, Viskosität (40°C): 38 mPas;

in Beispiel 16c:

Ein Alkylaromatenöl; physikalische Eigenschaften, Dichte (20°C): 0,86 gcm<sup>-3</sup>, Viskosität (40°C): 37 mPas, Siedebereich (Normaldruck): 345 (5% des Öls sind verdampft) — 385 (95% des Öls sind verdampft);

in Beispiel 16d:

Ein Monoalkylbenzolöl; physikalische Eigenschaften, Dichte (20°C): 0,83 gcm<sup>-3</sup>, Siedebereich von 145°C bei 0,2 mbar;

in Beispiel 16e:

Ein hydriertes Poly- $\alpha$ -olefin-Öl; physikalische Eigenschaften, Dichte (20°C): 0,82 gcm<sup>-3</sup>, Viskosität (40°C): 14 mPas;

in Beispiel 16f:

Ein Öl aus Alkylaromaten und hydrierten Poly- $\alpha$ -olefinen; physikalische Eigenschaften: Dichte (20°C): 0,87 gcm<sup>-3</sup>, Viskosität (40°C): 28 mPas.

Aus diesen so erhaltenen sechs Dispersionen wurde der Petrolether durch Abdampfen im Vakuum entfernt, wonach superparamagnetische Flüssigkeiten auf der Basis höher siedender unpolarer flüssiger Medien resultierten.

Diese wurden separat zentrifugiert, und anschließend wurde die Ausbeute an superparamagnetischen Magnetitteilchen insgesamt zu 82,6% ermittelt.

Die Tabelle 6 faßt die ermittelten Werte für die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  und die Stabilität der superparamagnetischen Flüssigkeiten zusammen. Die Werte der Beispiele 16a bis 16e aus Tabelle 6 können direkt mit den entsprechenden Werten der Vergleichsversuche Ca bis Ce aus Tabelle 7 wie folgt verglichen werden: 16a mit Ca, 16b mit Cb, 16c mit Cc, 16d mit Cd und 16e mit Ce.

Tabelle 6

Beispiele 16a bis 16f,  
Versuchsergebnisse

Beispiel Nr.	Sättigungs- magnetisierung $M_s$ (nTm/g)	Stabilität (Note)
16a	25	1
16b	30	2
16c	30	2
16d	23	2
16e	25	2
16f	29	2

Vergleichsversuche Ca bis Ce

Herstellung superparamagnetischer Flüssigkeiten nach einem Verfahren des Standes der Technik; Herstellvorschrift:

Nach der bei den Beispielen 16a bis 16f angegebenen Herstellvorschrift wurde eine Dispersion aus mit anionischen Tensiden beschichteten superparamagnetischen Magnetitteilchen und wäßrigem Medium hergestellt.

Aus dieser Dispersion wurden die betreffenden Magnetitteilchen direkt in 1000 ml Petrolether überführt, indem man den Petrolether zur wäßrigen Dispersion hinzufügte, und das resultierende Gemisch aus zwei flüssigen Phasen kräftig durchmischte. Nach der Phasentrennung wurde das wäßrige Medium verworfen.

Die resultierende Dispersion aus beschichteten Magnetitteilchen und Petrolether wurde zentrifugiert und in fünf gleiche Portionen aufgeteilt. Diese fünf Portionen wurden mit jeweils 26,6 g jeweils eines der bei den Beispielen 16a bis 16e angegebenen Öle versetzt, wonach man den Petrolether daraus entfernte und die resultierenden superparamagnetischen Flüssigkeiten separat zentrifugierte.

Die Ausbeute an superparamagnetischen Magnetitteilchen insgesamt lag bei 72%.

Die Tabelle 7 faßt die ermittelten Werte für die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  und für die Stabilität der superparamagnetischen Flüssigkeiten zusammen. Die Werte der Vergleichsversuche Ca bis Ce aus Tabelle 7 können direkt mit den entsprechenden Werten der Beispiele 16a bis 16e aus Tabelle 6 wie folgt verglichen werden: Ca mit 16a, Cb mit 16b, Cc mit 16c und Ce mit 16e.

Tabelle 7  
Vergleichsversuche Ca bis Cc,  
Versuchsergebnisse

Vgl. ver- such	Sättigungs- magneti- sierung $M_s$ (nTm <sup>3</sup> /g)	Stabilität (Note)
Ca	21	2
Cb	12	3
Cc	11	3
Cd	4	4
Ce	3	4

## Beispiele 17 bis 21

Herstellung superparamagnetischer Flüssigkeiten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren; Herstellvorschrift:

Nach der bei den Beispielen 16a bis 16f angegebenen Herstellvorschrift wurden fünf kolloidale Dispersionen aus mit anionischen Tensiden beschichteten superparamagnetischen Magnetitteilchen in wäßrigen Medien hergestellt.

Aus diesen wäßrigen Dispersionen wurden die betreffenden Magnetitteilchen gemäß der in den Vergleichsversuchen Ca bis Cf angegebenen Weise in jeweils 3000 ml Petrolether überführt.

Jede der nach der Phasentrennung resultierenden Dispersionen aus den betreffenden Magnetitteilchen und Petrolether wurde dreimal mit jeweils 1000 ml Natronlauge (pH 12) gewaschen.

Jede dieser Dispersionen wurde so lange mit 500 ml-Portionen an Wasser gewaschen, bis die Waschwasser neutral reagierten und mit Silbernitrat keine Chloridionen darin mehr nachweisbar waren.

Jede der fünf gewaschenen Dispersionen wurde zentrifugiert und anschließend mit jeweils 223,1 g jeweils eines Öls versetzt, wobei die angegebene Menge auf einen theoretischen Feststoffgehalt der superparamagnetischen Flüssigkeiten von 30 Gew.% bezogen war. Nach dem Entfernen des Petrolethers aus den kolloidalen Dispersionen resultierten fünf superparamagnetische Flüssigkeiten, die separat zentrifugiert wurden.

Folgende Öle kamen zur Anwendung:

In Beispiel 17:

Ein Polyisobutylenöl; physikalische Eigenschaften, Dichte (20°C): 0,83 gcm<sup>-3</sup>, Viskosität (20°C): 118 mPas, Siedebereich (Normaldruck): 290 (5% des Öls sind verdampft) – 390°C (95% des Öls sind verdampft), massenmittleres Molgewicht: 320;

in Beispiel 18:

Ein Mineralöl (Hydrocracköl); physikalische Eigenschaften, Dichte (20°C): 0,8 gcm<sup>-3</sup>, Viskosität (40°C): 18 mPas, Siedebereich (Normaldruck): 360 (5% des Öls sind verdampft) – 520°C (95% des Öls sind verdampft);

in Beispiel 19:

Ein hydriertes Poly- $\alpha$ -olefinen-Öl; physikalische Eigenschaften, Dichte (20°C): 0,82 gcm<sup>-3</sup>, Viskosität (40°C): 14 mPas;

in Beispiel 20:

Ein Öl aus Alkylaromaten und hydrierten Poly- $\alpha$ -olefinen; physikalische Eigenschaften, Dichte (20°C): 0,87 gcm<sup>-3</sup>, Viskosität (40°C): 28 mPas;

in Beispiel 21:

Ein Alkylaromatenöl; physikalische Eigenschaften, Dichte (20°C): 0,87 gcm<sup>-3</sup>, Viskosität (40°C): 87 mPas, Siedebereich (Normaldruck): 360 (5% des Öls sind verdampft) – 390°C (95% des Öls sind verdampft).

Die Tabelle 8 faßt die ermittelten Werte für die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  für die Stabilität und für die Viskosität der superparamagnetischen Flüssigkeiten zusammen.

Die Werte der Beispiele 17 bis 21 aus Tabelle 8 können direkt mit den Werten der Vergleichsversuche D bis H aus Tabelle 9 wie folgt verglichen werden: 17 mit D, 18 mit E, 19 mit F, 20 mit G und 21 mit H.

Tabelle 8  
Beispiele 17 bis 21, Versuchsergebnisse

Bei- spiel. Nr.	Sättigungsmagneti- sierung $M_s$ (nm <sup>3</sup> /g)	Viskosität (mPas) bei			Stabilität (Note)
		20 °C	40 °C	80 °C	
17	24	86	32	9	1
18	8	34	16	6	1
19	20	70	30	19	1
20	23	214	67	14	1
21	21	486	118	19	1

## Vergleichsversuche D bis H

Herstellung superparamagnetischer Flüssigkeiten nach einem Verfahren des Standes der Technik; Herstellvorschrift:

- 5 Gemäß der bei den Vergleichsversuchen Ca bis Ce angegebenen Herstellvorschrift wurden fünf Dispersionen von mit anionischen Tensiden beschichteten Magnetitteilchen in Petrolether hergestellt.  
 Zu diesen fünf Dispersionen wurden direkt jeweils 223,1 g jeweils eines der bei den Beispielen 17 bis 21 aufgeführten Öle hinzugegeben, wonach man den Petrolether aus den Dispersionen entfernte.

Die resultierenden superparamagnetischen Flüssigkeiten wurden separat zentrifugiert.

- 10 Die Tabelle 9 faßt die ermittelten Werte für die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  für die Stabilität und für die Viskosität der superparamagnetischen Flüssigkeiten zusammen. Die Werte der Vergleichsversuche D bis H aus Tabelle 9 können direkt mit den Werten der Beispiele 17 bis 21 aus Tabelle 8 wie folgt verglichen werden: D mit 17, E mit 18, F mit 19, G mit 20 und H mit 21.

Tabelle 9

Vergleichsversuche D bis H, Versuchsergebnisse

Vgl. vers.	Sättigungsmagnetisierung $M_s$ (nTm <sup>3</sup> /g)	Viskosität (mPas)			Stabilität (Note)
		bei 20 °C	40 °C	80 °C	
D	18	56	21	6	3
E	3	47	21	7	5
F	10	45	20	7	4
G	15	119	38	9	4
H	12	251	26	13	4

## Beispiel 22

- 30 Herstellung einer superparamagnetischen Flüssigkeit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren; Herstellvorschrift:

Nach der bei den Beispielen 16a bis 16f angegebenen Herstellvorschrift wurde eine Dispersion von mit anionischen Tensiden beschichteten superparamagnetischen Magnetitteilchen in Petrolether hergestellt.

- 35 Diese Dispersion wurde gemäß der bei den Beispielen 17 bis 21 angegebenen Herstellvorschrift dreimal mit 250 ml Natronlauge (pH 11) extrahiert und mit 250 ml-Portionen Wasser gewaschen, zentrifugiert und mit 213,5 g eines Polyisobutylenöls (zu den physikalischen Eigenschaften siehe die Beispiele 9, 15, 16a oder 17) versetzt, wobei diese Ölmenge auf einen theoretischen Feststoffgehalt der superparamagnetischen Flüssigkeit von 33 Gew.% bezogen war.

- 40 Die nach dem Entfernen des Petrolethers resultierende superparamagnetische Flüssigkeit wurde erneut zentrifugiert. Danach wurde ihre Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  zu 21 nTm<sup>3</sup>/g und ihre Viskosität bei 20 °C zu 63, bei 40 °C zu 24 und bei 80 °C zu 7 mPas bestimmt. Die superparamagnetische Flüssigkeit war stabil (Note 1).

## Vergleichsversuche I und J

- 45 Versuche zur Herstellung superparamagnetischer Flüssigkeiten nach Ausflockungsmethoden des Standes der Technik; Vorschriften:

- Bei dem Vergleichsversuch I wurde versucht eine nach der bei den Beispielen 16a bis 16f angegebenen Versuchsvorschrift hergestellte und portionierte Dispersion aus mit anionischen Tensiden beschichteten Magnetitteilchen und wäßrigem Medium mit Flüssigkeiten des Standes der Technik wie Ethanol oder Aceton auszuflocken und weiterzuverarbeiten.

- 50 Bei dem Vergleichsversuch J wurde versucht eine nach der bei den Vergleichsversuchen Ca bis Ce angegebenen Versuchsvorschrift hergestellte und portionierte Dispersion von mit anionischen Tensiden beschichteten superparamagnetischen Magnetitteilchen in Petrolether mit Flüssigkeiten des Standes der Technik wie Ethanol oder Aceton auszuflocken und weiterzuverarbeiten.

- 55 In allen Fällen war aber das Redispergieren der ausgeflockten superparamagnetischen Magnetitteilchen in Petrolether nur noch in geringem Umfang möglich. Außerdem entstanden bei diesen Vorgehensweisen so viele sedimentierbare Feststoffteilchen, daß die Versuche abgebrochen werden mußten, weil die Ausbeute an superparamagnetischen Feststoffteilchen zu gering geworden war.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**